

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-224181

(43)Date of publication of application : 13.08.1992

(51)Int.Cl.

C04B 38/00

C04B 41/87

(21)Application number : 02-418018

(71)Applicant : TOTO LTD

(22)Date of filing : 21.12.1990

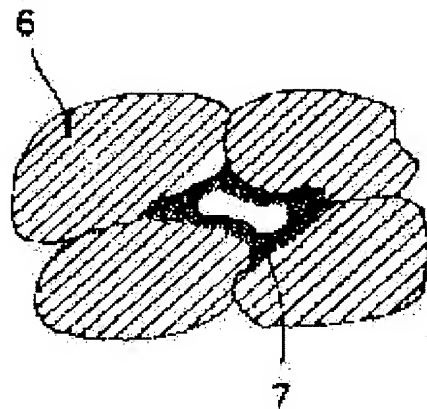
(72)Inventor : YASUDA MOTOI

(54) CERAMIC MICROPOROUS MEMBRANE AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a microporous ceramic membrane with the average pore diameter controlled to $\leq 30\text{\AA}$.

CONSTITUTION: A ceramic sol obtained by dispersing ceramic particles in an org. binder is applied by dipping, etc., on the intermediate layer formed on the surface of a porous base material, the sol is dried, and the material is embedded in a fine powder of carbon, etc., and calcined in a reducing atmosphere deficient in oxygen. Consequently, all the org. binder constituting the ceramic sol is not calcined, a part of the binder is converted to carbon 7 and adhered to the ceramic particles constituting an active layer 6, and the pore diameter is decreased.



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-224181

(43) 公開日 平成4年(1992)8月13日

(51) Int.Cl.⁵

C 0 4 B 38/00
41/87

識別記号

3 0 4 Z 7202-4G
A 8821-4G

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数2(全 3 頁)

(21) 出願番号 特願平2-418018

(22) 出願日 平成2年(1990)12月21日

(71) 出願人 000010087

東陶機器株式会社

福岡県北九州市小倉北区中島2丁目1番1号

(72) 発明者 安田 基

神奈川県茅ヶ崎市本村2丁目8番1号 東陶機器株式会社茅ヶ崎工場内

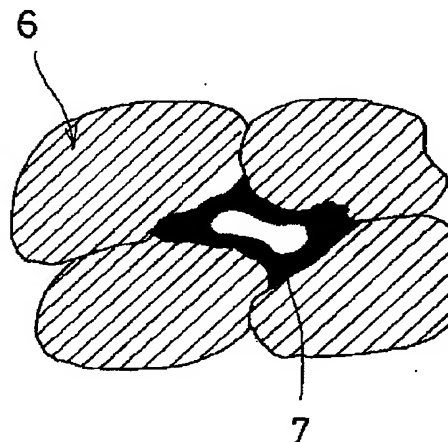
(74) 代理人 弁理士 下田 容一郎 (外2名)

(54) 【発明の名称】 セラミック微細膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【目的】 平均孔径が30オングストローム以下の極めて微細な孔径のセラミック膜を得る。

【構成】 多孔質基材表面に形成した中間層に、有機バインダ中にセラミック粒子を分散せしめたセラミックゾルをディップ法等によって塗布し、このセラミックゾルを乾燥せしめた後、カーボン粉末等の微粉末中に埋め、酸素が不足した還元雰囲気中で焼成する。すると、セラミックゾルを構成する有機バインダが全て燃焼せず、一部がカーボン7となって活性層6等を構成するセラミック粒子に付着し、孔径を小さくする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 多孔質基材の表面に直接或いは中間層を介してセラミック微粒子からなる薄膜を形成してなるセラミック微細膜において、前記セラミック微粒子の表面にはカーボン層が形成されていることを特徴とするセラミック微細膜。

【請求項2】 有機バインダ中にセラミック粒子を分散せしめたセラミックゾルをディップコーティング等によって多孔質基材或いはこの多孔質基材表面に形成した中間層に塗布し、次いでこのセラミックゾルを乾燥せしめた後、多孔質基材をカーボン粉末等の微粉末中に埋め、この状態で焼成するようにしたことを特徴とするセラミック微細膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はセラミック等の多孔質基材に微細な孔径の薄膜を形成形成したセラミック微細膜及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 ガスセンサ、ガス分離膜或いは限外濾過膜等は極めて小さな孔径の膜が必要とされる。小さな孔径の膜としては、有機材料からなる中空糸状膜（特開平2-6829号）や支持体表面に塗布したセラミックゾル液を乾燥焼成せしめた無機多孔質膜（特開平1-299611号）が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上述した微細膜のうち、有機材料からなる膜は有機溶剤や熱水に弱く、高温で使用するに孔径が大きくなって微細膜としての性能が低下する。一方無機多孔質膜にあっては孔径を十分に小さくすることができず、精々40オングストロームまでであり、十分な膜性能を発揮できない。

【0004】

【課題を解決するための手段】 上記課題を解決すべく本願の第1発明は、セラミック微細膜を構成するセラミック粒子の表面にカーボン層を形成して平均孔径を小さくし、またこのような微細膜を作るべく本願の第2発明は、有機バインダ中にセラミック粒子を分散せしめたセラミックゾルをディップ法等によって多孔質基材或いはこの多孔質基材表面に形成した中間層に塗布し、このセラミックゾルを乾燥せしめた後、多孔質基材をカーボン粉末等の微粉末中に埋め、この状態で焼成するようにした。

【0005】

【作用】 多孔質基材をカーボン粉末等の微粉末中に埋めた状態での焼成は、酸素が不足した還元雰囲気での焼成であるので、セラミックゾルを構成する有機バインダが全て燃焼せず、一部がカーボンとなってセラミック粒子に付着する。

【0006】

【実施例】 以下に本発明の実施例を添付図面に基いて説明する。図1は活性層を構成するセラミック粒子にカーボンが付着した状態を示す断面図、図2は本発明方法によって作成されたセラミック膜の断面図、図3は図1の要部拡大図、図4は活性層の拡大断面図である。

【0007】 先ず、図2に示すような多孔質基材1を用意する。この多孔質基材1はアルミナ、ジルコニア等の無機粒子を構成材料とし、平均孔径は0.1 μ m程度とする。そして、多孔質基材1の形状としては図示のような筒又はチューブ状の他、平板状等任意である。

【0008】 また、多孔質基材1は図3に示すように最内側を厚みが0.5~2mmで平均孔径が約10 μ mの支持体層2とし、この支持体層2の外側面に厚みが約50 μ mで平均孔径が約1 μ mの第1の中間層3を形成し、この第1の中間層3の外側面に厚みが10~30 μ mで平均孔径が0.1~0.2 μ mの第2の中間層4を形成している。

【0009】 そして支持体層2、第1の中間層3及び第2の中間層4からなる多孔質基材1の第2の中間層4の外側面にセラミック粒子からなる厚みが約1 μ mで平均孔径が100~300オングストロームの第3の中間層5を形成する。

【0010】 一方、ジルコニアやチタニア等のセラミック粒子、有機バインダ及び水を混合してスラリーを作成し、このセラミックスラリーをディップコーティングにより前記第3の中間層5の外側面に塗布し、自然乾燥で2時間以上、60℃で2時間以上、100℃で2時間以上乾燥させ、次いで、多孔質基材1全体をカーボン等の微粉末中に埋め込んで300~600℃で焼成して活性層6を形成する。

【0011】 焼成に際しては、還元雰囲気での焼成炉を用いれば、カーボン微粉末中に埋め込む必要はないが、この焼成炉はかなり高価なものであることから前記焼成方法をとることが望ましい。

【0012】 ここで、上記の焼成は多孔質基材1全体をカーボン等の微粉末中に埋めた状態で行なうため酸素が不足した還元性雰囲気で行なわれる。その結果、前記活性層6を構成する有機バインダの全てが燃焼せず、図1に示すように有機バインダの一部がカーボン層7となって活性層6を構成するセラミック粒子に付着し、活性層6の孔径が小さくなる。

【0013】 次に具体的な数値を挙げた実施例を示す。尚、カッコ内は最適数値等を示す。

（実施例） 粒径が30~300オングストロームの市販のセラミック（ZrO₂、TiO₂、Al₂O₃、SnO₂、SiO₂等）ゾル粒子を0.5~2g（1g）、市販の有機バインダ（ヒドロキシエチルセルロース、PVA等）を0.5~2g（0.3g）、水を99.4~97.4g（98.7g）をビーカー中で30分以上攪拌混合してスラリーを作成する。次いでこのスラリー中に外径5.2

3

mm、内径3.7mm、長さ200mmの管状MF膜を30秒～3分間（1分間）ディップした後、10～30℃（室温）で30分以上、40～70℃（60℃）で30分以上、80～110℃（100℃）で30分以上乾燥させ、次いで500～800℃（600℃）で1～5時間（2時間）焼成してUF膜の第1層（図における第3の中間層）を得る。

【0014】次に上記のゾル粒子0.1～0.5g（0.3g）、有機バインダ0.01～0.1g（0.05g）、水99.89～99.4g（99.62g）をビーカーで30分以上攪拌混合してスラリーを作成する。ここでZrO₂、TiO₂等は更にHclによりpH2に調節して30分以上攪拌混合する。以上で調節したスラリーに上記の膜を30秒～3分間（1分間）ディップした後、上記の方法で乾燥する。この管状膜をカーボン粉末（粒径は特に問わない）中に埋設する。埋設する方法としては、台板の上にカーボン粉末を敷きその上に管状膜を置いて更に上からカーボン粉末をかける方法や、坩堝や鞘に入れたカーボン粉末中に管状膜を入れる方法等がある。以上のように管状膜をカーボン粉末中に埋設し、200～500℃（400℃）で1～5時間（2時間）焼成してUF膜の第2層（図における活性層）を得た。

【0015】上記によって得られた膜の分画性能試験の結果を図5に示す。この図5からも明らかなように本発

4

明方法によって製作した膜の分画性能は2400（孔径26Åに相当）のものが得られた。また上記の膜を25℃のn-ヘキサンに168時間浸漬した後、130℃の水蒸気に30時間晒したが、分画性能に変化はなかった。

【0016】

【発明の効果】以上に説明した如く本発明によれば、基材に塗布したセラミックゾルを乾燥せしめた後、カーボン粉末等の微粉末中に埋めて還元状態で焼成するようにしたので、セラミックゾルを構成する有機バインダが全て燃焼せず、一部がカーボンとなってセラミック粒子に付着し、このカーボンによって平均孔径が極めて小さくなり、濾過膜等として優れた特性を発揮する。

【図面の簡単な説明】

【図1】活性層を構成するセラミック粒子にカーボンが付着した状態を示す断面図

【図2】本発明方法によって作成されたセラミック膜の断面図

【図3】図1の要部拡大図

【図4】活性層の拡大断面図

【図5】分子量と阻止率との関係を示すグラフ

【符号の説明】

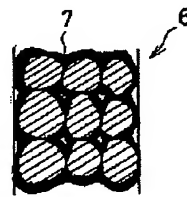
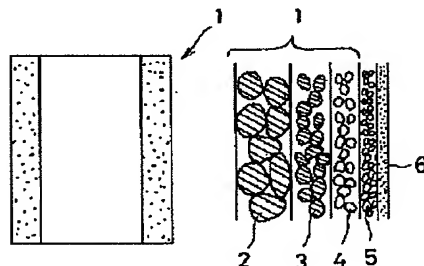
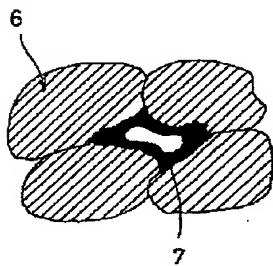
1…多孔質基材、2…支持体層、3、4、5…中間層、6…活性層、7…カーボン層。

【図1】

【図2】

【図3】

【図4】



【図5】

